

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14573 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 2/26,
14/56, 14/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02886

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 39 375.6 11. August 2000 (11.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
80636 München (DE).

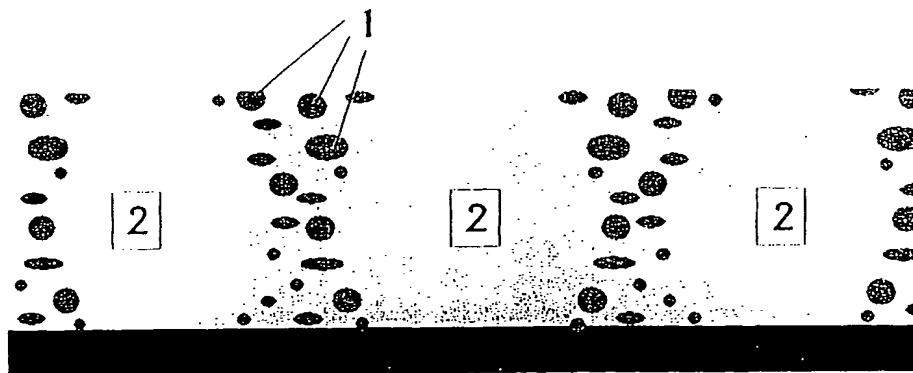
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRETSCHMAR,
Matthias** [DE/DE]; Paul-Schallück-Str. 6, 50939 Köln
(DE). **BECHEM, Werner** [DE/DE]; Im Henkenhof 17,
57271 Hilchenbach (DE). **BRISBERGER, Rolf** [DE/DE];
Am Tapp 17, 47661 Issum (DE). **SCHUHMACHER,
Bernd** [DE/DE]; Baroper Strasse 227, 44227 Dortmund
(DE). **SCHWERDT, Christian** [DE/DE]; Dellplatz
7, 47051 Duisburg (DE). **STAHL, Jürgen** [DE/DE];
Niederfeldstr. 9, 46535 Dinslaken (DE). **WOLFHARD,
Dietrich** [DE/DE]; Am Zippen 39a, 44143 Dortmund
(DE). **GRUNDMEIER, Guido** [DE/DE]; Kaiserstr. 62,
44135 Dortmund (DE). **KAMMER, Manfred** [DE/DE];
Cämmerswalder Str. 9, 01189 Dresden (DE). **SEYFERT,
Ulf** [DE/DE]; Hegereiterstrasse 9, 03124 Dresden (DE).
SIEMROTH, Peter [DE/DE]; Holunderweg 14 b, 01099
Dresden (DE). **SCHULTRICH, Bernd** [DE/DE]; Zamen-
hofstrasse 9, 01257 Dresden (DE). **ZIMMER, Otmar**
[DE/DE]; Messweg 14, 01157 Dresden (DE). **SCHENK,**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CORROSION-PROOFED SHEET STEEL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KORROSIONSGESCHÜTZTES STAHLBLECH UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



1: stabilisationsmetallhaltige Depots

2: Zink- oder Zinklegierungsphase

1: DEPOSITS CONTAINING STABILISATION METAL

2: ZINC OR ZINC ALLOY PHASE

(57) Abstract: The invention relates to a corrosion-protected sheet steel and a possible method for production thereof, in particular in a continuous process. According to the invention, local concentrated deposits (1) of metals or alloys of said metals with an inhibiting effect on the speed of corrosion of the zinc or zinc alloy coating are produced in the zinc or zinc alloy coating on the corrosion-protected steel sheet, whereby local melts occur, by means of a deliberate local formation of a multi-phase alloy with lower melting point than that of the unaffected zinc or zinc alloy coating. The deposits (1) are formed from the above after solidification thereof during the cooling of the coating.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/14573 A1

BEST AVAILABLE COPY



Steffen [DE/DE]; Am Weißen Adler 14, 01324 Dresden (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen und Erklärung

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein korrosionsgeschütztes Stahlblech und ein mögliches Verfahren zu seiner Herstellung, insbesondere im Durchlaufverfahren. Erfindungsgemäß sind bei dem korrosionsgeschützten Stahlblech in dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug lokal konzentriert Depots (1) aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzuges herabsetzenden Wirkung enthalten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen durch die gezielte, lokale Bildung einer mehrphasigen Legierung mit einer tieferen Schmelztemperatur als die des unbeeinflussten Zink- oder Zinklegierungsüberzuges lokale Aufschmelzungen, aus denen sich nach deren Erstarrung während der Abkühlung des Überzuges diese oben angesprochenen Depots (1) bilden.

KORROSIONSGESCHÜTZTES STAHLBLECH UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein korrosionsgeschütztes Stahlblech sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung, insbesondere im Durchlaufverfahren. Diese Stahlbleche finden im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und Automobilindustrie breite Anwendung und insbesondere betrifft die Erfindung korrosionsgeschützte und sehr gut umformbare Stahlbleche, die insbesondere in der Bau-, Haushaltsgeräte- und Automobilindustrie Anwendung finden.

Es ist bekannt, dass aus Gründen des Korrosionsschutzes auf Stahlbleche Überzüge aus Zink aufgebracht werden. Zinküberzüge gewährleisten für Stahlblech aufgrund ihrer Barrierewirkung und der kathodischen Schutzwirkung einen sehr guten Korrosionsschutz. Auf die Stahlbleche werden großtechnisch die Zinküberzüge vorzugsweise im kontinuierlichen Veredelungsverfahren auf Basis des Schmelztauchens (Feuerverzinken) oder der elektrolytischen Abscheidung

aufgebracht. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Bänder beträgt dabei heute bis zu 300 m/min, die Breite der Bänder bis zu 2,5 m. Diese Prozesse sind durch eine hohe Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit gekennzeichnet. Die üblichen Dicken der Zinküberzüge liegen je nach Verwendungszweck und Verfahren zwischen 2,5 und 25 µm. Es ist allerdings in jüngster Zeit eine deutliche Tendenz zu beobachten, dass die Anforderungen an den Korrosionsschutz durch die Verarbeiter, z.B. aus der Automobil-, Bau- und Hausgeräteindustrie und deren Kunden, ständig zunimmt. Diesen Anforderungen kann nicht ohne weiteres mit einer Anhebung der Zinküberzugsdicke begegnet werden, da sowohl wirtschaftliche und ökologische Gründe dagegen sprechen, als auch hierdurch generell, z.T. gravierende Verschlechterungen der Eignung dieser verzinkten Stahlbleche zur Weiterverarbeitung zu Gebrauchsgegenständen in Kauf genommen werden müssen.

Die Weiterverarbeitung der verzinkten Stahlbleche zu Gebrauchsgegenständen erfolgt durch Umformen, Fügen, organische Beschichtung (z.B. Lackieren) oder auf andere Weise. Entsprechend vielfältig sind die sich daraus ergebenden Anforderungen an die Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften der verzinkten Stahlbleche. So sind Oberflächenqualität, Umformverhalten, Eignung für unterschiedliche Fügeverfahren (z.B. Punktschweißen, Kleben, ...) Posphatierbarkeit, kataphoretische Lackierbarkeit und Lackhaftung wichtige Qualitätsmerkmale korrosionsgeschützter Stahlbleche. Ein besonders wichtiges Merkmal ist die Umformbarkeit der Überzüge, d.h. deren Fähigkeit, auch stärkeren Umformbeanspruchungen wie z.B. beim Tiefziehen ohne gravierende Schädigung zu widerstehen. Die Umformbarkeit der Überzüge von feuerverzinktem (Z) und elektrolytisch verzinktem (ZE) Stahlblech ist aufgrund der relativ hohen Duktilität des reinen Zinks vergleichsweise sehr gut.

Mit dem Ziel der Eigenschaftsverbesserung im Hinblick auf Korrosionsschutz, Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften im Vergleich zu Überzügen aus reinem Zink wird versucht, Zinklegierungsüberzüge für Stahlbleche mit für den jeweiligen Verwendungszweck spezifisch günstigen korrosions- und anwendungstechnischen Eigenschaften zu entwickeln. Dabei ist jedoch anzumerken, dass bei ausschließlichem Einsatz der herkömmlichen Schmelztauch- oder elektrolytischen Abscheidung die

Auswahl der verfügbaren Zinklegierungen und damit der Entwicklung neuartiger verbesserter Zinklegierungen verfahrensbedingt stark eingeschränkt ist. Großtechnisch hergestellt werden heute u.a. im Schmelztauchverfahren die Produkte Galfan® (ZA; 5 % Al), Galvalume® (AZ; 55 % Al; 1,6 % Si), im Schmelztauchverfahren mit einer nachfolgenden Diffusionsglühung Galvannealed-Feinblech (ZF; 8...11 % Fe) sowie durch elektrolytische Abscheidung Zn/Ni-veredeltes Stahlblech (ZN), dessen Überzug ca. 10...12 % Ni enthält. Zu den ZN-Überzügen ist im Hinblick auf deren Herstellung anzumerken, dass die umweltgerechte Entsorgung nickelhaltiger Abwässer eine erhebliche Kostenbelastung darstellt. Hierdurch und bedingt durch den hohen Nickelanteil des Überzuges ist zukünftig mit einer sinkenden Akzeptanz dieses Produktes am Markt zu rechnen. Galfan® und Galvalume® zeichnen sich beide gegenüber feuer- und elektrolytisch verzinktem Stahlblech durch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit aus. Der Grund liegt darin, dass sich bei atmosphärischer Korrosion aufgrund des hohen Aluminiumanteils der Überzüge vergleichsweise dichte Schichten aus Korrosionsprodukten ausbilden, deren passive Schutzwirkung (Barriere-Effekt) höher als die derjenigen ist, die bei Reinzinküberzügen entstehen. Galvannealed-Feinblech (ZF) und Zink-Nickel veredeltes Stahlblech (ZN) zeichnen sich beide durch eine verringerte Auflösungsstromdichte unter korrosiven Bedingungen und damit durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Stahlblech mit Reinzinküberzügen aus. Trotz dieser Verbesserungen bestehen allerdings auch bei den heute großtechnisch verfügbaren Zinklegierungsüberzügen für Stahlblech in vielen Fällen noch immer Defizite im Hinblick auf den gewährleisteten Korrosionsschutz. Andererseits zeigen diese Zinklegierungsüberzüge im Vergleich zu Reinzinküberzügen erhebliche spezifische Nachteile bei verschiedenen verarbeitungstechnischen Eigenschaften. Dies gilt vor allem für die Umformbarkeit. Der Grund für das ungünstige Umformverhalten der herkömmlichen Zinklegierungsüberzüge ist, dass sie entweder zum Teil oder ganz aus spröden intermetallischen Phasen bestehen und deshalb erheblich spröder als Überzüge aus reinem Zink sind. Beim Umformen treten deshalb Mikrorisse und ein weit höherer Abrieb als bei Stahlblechen mit Überzügen aus reinem Zink auf. Damit verbunden sind auch ein erhöhter Verschleiß und Reinigungsaufwand der Umformwerkzeuge.

Neben den bereits beschriebenen Ansätzen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen durch Legierungselemente einerseits zur Bildung von stabilen Deckschichten oder andererseits zur Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit besteht ein weiterer Ansatz darin, dass in den Zink- oder Zinklegierungsüberzug solche Metalle legiert werden, deren Wirkung darin besteht, dass die bei der Korrosion des Überzuges entstehenden Korrosionsprodukte stabilisiert werden und so die weitere Auflösung des Überzuges deutlich verlangsamt wird (Stabilisationswirkung). Das bekannteste Beispiel hierfür ist Magnesium, jedoch kann auch anderen Metallen der Erdalkalimetallgruppe wie Calcium, Strontium oder Barium eine ähnliche Stabilisationswirkung zugeschrieben werden. Es ist bekannt und – speziell für Zn-Mg und Zn-Mg-Al – durch wissenschaftliche Untersuchungen gut belegt (z.B. in Tajiri, Y; Shimada, S; Yamaji, T. and T. Adaniya; Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH, 1989, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan, S. 553 ff.), dass bereits sehr geringe Anteile (um 1 mass.-%) des die Stabilisationswirkung verursachenden Metalles (im folgenden „Stabilisationsmetall“ genannt) ausreichen, um die Korrosionsgeschwindigkeit der Zinklegierungsüberzüge im Vergleich zu den stabilisationsmetallfreien Zink- oder Zinklegierungsüberzügen deutlich zu verlangsamen. Von großer Bedeutung für die Korrosionsstabilität der Überzüge und deren Umformverhalten ist dabei die mikrostrukturelle Verteilung des Stabilisationsmetalles in den Überzügen. In diesem Hinblick jedoch weisen die bisherigen Verfahrensansätze zur Herstellung solcher Zinklegierungsüberzüge erhebliche Defizite auf.

So lassen sich beispielsweise Zn-Mg-Legierungsüberzüge durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD-Prozesse), nämlich Ko-Verdampfung von Zn und Mg, beschrieben z.B. in JP 632 492 58 oder durch Aufdampfen von Schichtsystemen, die aus mehreren aufeinander folgenden Schichten aus abwechselnd Zn und Mg bestehen; ggf. schließt sich auch eine zusätzliche thermische Behandlung an, beschrieben z.B. in JP 072 686 04, JP 072 686 05, JP 645 091, US 5 002 837 und EP 0 730 045. Die erzeugten Überzüge zeigen zwar zum Teil eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, dagegen aber im Hinblick auf die Umformbarkeit im

allgemeinen deutliche Defizite gegenüber Reinzinküberzügen. Ein wesentlicher Nachteil reiner PVD-Beschichtungsverfahren für Stahlband ist außerdem, dass sie technisch aufwendig und kostenintensiv sind, speziell wenn die Abscheidung von metallischen Legierungen bzw. Mehrlagenschichtsystemen betrachtet wird. Darüber hinaus sind derartige Verfahren durch das Problem des relativ geringen Wirkungsgrades (Metallausbeute) gekennzeichnet. Folgerichtig haben sich solche Verfahren für die großtechnische Veredelung von Stahlband bisher kaum durchgesetzt.

Die Abscheidung von Zn-Mg- bzw. Zn-Mg-Al-Legierungsüberzügen im Schmelztauchverfahren, beschrieben z.B. in EP 0 905 270 und US 3 505 043, beinhaltet ebenfalls erhebliche technische Schwierigkeiten. Das Schmelzbad, insbesondere die Einhaltung eines konstanten Mg-Gehaltes, ist wegen der durch die hohe Oxidationsneigung bedingten Mg-Schlackebildung und des unvermeidbaren Abbrands nur mit hohem technischem Aufwand beherrschbar. Außerdem ist die Oberflächenqualität der Überzüge nur gering, so dass die möglichen Einsatzgebiete dieser Produkte stark eingeschränkt werden. Weiterhin ist die Mikrostruktur der erhaltenen Überzüge ungünstig, da der Anteil intermetallischer Phasen im Überzug insgesamt in der Regel zu hoch sind und die magnesiumhaltigen Phasen ungünstig verteilt sind, was sich negativ sowohl auf die Korrosionsbeständigkeit als auch auf das Umformverhalten der Überzüge auswirkt. Für die Herstellung von Zinklegierungsüberzügen mit anderen potentiellen Stabilisationsmetallen wie Calcium, Strontium oder Barium ist die Anwendung des Schmelztauchprozesses technisch noch problematischer.

Ebenfalls bekannt sind Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlblech, die auf der Weiterveredelung von solchen Stahlblechen, die in bekannter Weise nach einem technisch etablierten Verfahren (Schmelztauchen oder elektrolytische Abscheidung) mit einem Überzug aus Zink oder einer zinkhaltigen Legierung veredelt sind, basieren. Bei dem in DE 195 27 515 beschriebenen Verfahren wird die Weiterveredelung durch eine Deckschicht erreicht, welche durch PVD-Abscheidung einer dünnen Schicht aus einem von Zink verschiedenen Metall und

einen nachfolgenden gesteuerten Diffusions- und Phasenbildungsprozess in einem begrenzten oberflächennahen und der Grenzfläche zum Stahlgrundmaterial abgewandten Bereich des Zinküberzuges herbeigeführt wird. Dieser Prozess läßt sich, wie in DE 195 27 515 beschrieben, grundsätzlich auch auf das System Zn-Mg anwenden. Der entscheidende Nachteil des mit der angegebenen Diffusionswärmebehandlung angestrebten Überzuges, gekennzeichnet durch eine oberflächliche Mg-haltige Schicht, ist jedoch der, dass keine zusätzliche Korrosionsschutzwirkung durch die beschriebene Stabilisierung der Überzugskorrosionsprodukte mehr gegeben ist, sobald die oberflächliche Mg-haltige Schicht infolge von Korrosion verbraucht ist.

In JP 632 451 70 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem während der kontinuierlichen Feuerverzinkung eine magnesiumhaltige Deckschicht durch Aufblasen eines Magnesium-Zinkpulvers direkt nach Austritt des Stahlbandes aus dem schmelzflüssigen Zinkbad auf den noch schmelzflüssigen Zinküberzug aufgebracht wird. Allerdings ist auch hier die sich ergebende Überzugsmikrostruktur als ungünstig einzustufen, da die magnesiumhaltigen Partikel sich überwiegend in einem Bereich nahe der Überzugsoberfläche befinden und insofern keine zusätzliche Korrosionsschutzwirkung durch die beschriebene Stabilisierung der Überzugskorrosionsprodukte mehr gegeben ist, sobald die oberflächliche magnesiumhaltige Schicht infolge von Korrosion verbraucht ist.

Eine weitere Möglichkeit zur oberflächlichen Aufbringung von Magnesium wird in der Patentanmeldung WO 99/54523 beschrieben. Dort werden magnesiumhaltige anorganische Verbindungen auf chemischem Wege auf ein bereits verzinktes oder legierverzinktes Stahlblech aufgebracht. Die zusätzliche Korrosionsschutzwirkung der so erzeugten oberflächlichen magnesiumhaltigen Schicht geht allerdings auch hier mit fortschreitender Auflösung des darunter befindlichen Zink- oder Zinklegierungsüberzuges sehr schnell verloren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, korrosionsgeschützte Stahlbleche anzugeben, mit denen die Nachteile des Standes der Technik beseitigt werden sowie ein Verfahren zu deren Herstellung vorzuschlagen.

Somit liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, korrosionsschützende Zinklegierungsüberzüge für Stahlblech zu schaffen, welche eine günstige mikrostrukturelle Verteilung bestimmter Legierungsmetalle aufweisen, deren Wirkung darin besteht, dass die bei der Korrosion entstehenden Korrosionsprodukte stabilisiert werden und so eine deutlich verlangsamte Auflösung dieser Überzüge in korrosiver Umgebung erreicht wird (Stabilisationswirkung), was insbesondere für das Legierungsmetall Magnesium der Fall sein soll.

Damit einhergehend ist es Aufgabe der Erfindung, korrosionsschützende Zinklegierungsüberzüge für Stahlbleche zu entwickeln, deren Mikrostruktur so beschaffen ist, dass zu jedem Stadium der Abwitterung des Überzuges genügend Stabilisationsmetall zur Stabilisierung der Korrosionsprodukte und damit zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit zur Verfügung gestellt werden kann.

Darüber hinaus ist es noch Aufgabe der Erfindung, korrosionsschützende Zinklegierungsüberzüge der genannten Art vorzuschlagen, deren Umformbarkeit sich nicht wie sonst bei herkömmlichen Zinklegierungsüberzügen gravierend verschlechtert, sondern es sollen die günstigen Eigenschaften von Reinzinküberzügen beibehalten oder zumindest annähernd erreicht werden

Des weiteren besteht die Aufgabe der Erfindung noch darin, dass das Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Zinklegierungsüberzüge eine kostengünstige Veredelung von Stahlband für den Massenbedarf im Durchlaufverfahren ermöglichen, in vorhandene Durchlaufanlagen integrierbar und keine zusätzliche Umweltbelastung verursachen soll.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben betreffend die korrosionsgeschützten Stahlbleche mit einer Lösung gemäß einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis

9 und betreffend das Verfahren zur Herstellung der korrosionsgeschützten Stahlbleche mit einer Lösung gemäß einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 21 gelöst.

Das korrosionsgeschützte Stahlblech besteht dabei aus kohlenstoffarmem Stahlblech mit einem durch Schmelztauchveredelung, elektrolytischer Abscheidung oder physikalischer Dampfphasenabscheidung hergestelltem Zink- oder Zinklegierungsüberzug. Es ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass in diesen Überzug lokal konzentriert Depots aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung enthalten sind, so dass eine entscheidende Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreicht wird und gleichzeitig die integralen mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Verformungseigenschaften des ursprünglichen Zink- oder Zinklegierungsüberzuges, nicht oder nicht wesentlich beeinflusst werden.

Bei dem Verfahren zur Herstellung dieses korrosionsgeschützten Stahlblechs wird auf das mit dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehene Stahlblech eine Schicht aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung in einem kontinuierlichen Prozess durch Vakuumbeschichtung aufgebracht und anschließend einer Wärmebehandlung, vorzugsweise einer Wärmebehandlung ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre in einer Inertgasatmosphäre, unterworfen. Erfindungsgemäß werden die Depots, wie sie in mindestens einem der Ansprüche von 1 bis 9 beschrieben sind, gebildet, in dem eine oder mehrere mehrphasige Legierungen mit einer tieferen Schmelztemperatur als die des unbeeinflussten Zink- oder Zinklegierungsüberzuges gezielt lokal gebildet und anschließend abgekühlt werden. Dieses Verfahren ist **also** erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass durch die gezielte, lokale Bildung einer mehrphasigen Legierung mit einer tieferen Schmelztemperatur als die des unbeeinflussten Zink- oder Zinklegierungsüberzuges lokale Aufschmelzungen entstehen, aus denen sich nach deren Erstarrung während der Abkühlung des Überzuges die Depots, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 9 beschrieben sind, bilden.

Bei der erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe, korrosionsschützende und gut umformbare Zinklegierungsüberzüge für Stahlblech sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen, welche eine günstige mikrostrukturelle Verteilung bestimmter Legierungsmetalle (insbesondere Magnesium) aufweisen, deren Wirkung darin besteht, dass die bei der Korrosion entstehenden Korrosionsprodukte stabilisiert

werden und so eine deutlich verlangsamte Auflösung dieser Überzüge in korrosiver Umgebung erreicht wird (Stabilisationswirkung), wurde zunächst die große Bedeutung der mikrostrukturellen Verteilung des Stabilisationsmetalles für die Korrosionsstabilität und auch das Umformverhalten der Überzüge erkannt. So ist es unbedingt erforderlich, dass die mikrostrukturelle Verteilung des Stabilisationsmetalls so beschaffen ist, dass zu jedem Stadium der Abwitterung des Überzuges genügend Stabilisationsmetall zur Stabilisierung der Korrosionsprodukte und damit zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit zur Verfügung gestellt werden kann. Es ist insbesondere zu vermeiden, dass das Stabilisationsmetall nur in bevorzugten Bereichen des Überzuges, z.B. in der Nähe der Überzugsoberfläche oder der Grenzfläche Überzug/Stahl vorliegt. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Zinklegierungsüberzug vorzugsweise lokal konzentrierte Reservoirs oder Depots des Stabilisationsmetalles aufweisen sollte. Von diesen Depots werden in korrosiver Umgebung Ionen des Stabilisationsmetalls abgegeben, die dann die stabilisierende Wirkung auf die Überzugskorrosionsprodukte ausüben, wodurch die Überzugskorrosion entscheidend verlangsamt wird. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Stabilisationsmetallionen können die horizontalen (d.h. zur Überzugsoberfläche parallelen) Abstände der einzelnen Depots durchaus 100 µm und mehr betragen. Hierdurch sowie durch den relativ geringen erforderlichen Anteil des Stabilisationsmetalls am Überzug und des entsprechend geringen Anteils spröder intermetallischer Phasen eröffnet sich in nicht erwarteter Weise die Möglichkeit, solche Zinklegierungsüberzüge zu erzeugen, die einerseits gegenüber Einzinküberzügen eine deutlich verbesserte Korrosionsschutzwirkung und andererseits ein praktisch gleich gutes oder nur unwesentlich verschlechtertes Umformverhalten aufweisen.

In Fig. 1 ist schematisch ein Querschnitt durch einen mit einem Stabilisationsmetall legierten Zinklegierungsüberzug mit einer erfindungsgemäß vorteilhaft ausgebildeten Mikrostruktur, gekennzeichnet durch lokal konzentrierte Depots (1), die das Stabilisationsmetall enthalten, dargestellt. Die hellen Bereiche (2) bestehen aus Reinzink oder Zinklegierungsphasen oder einem Gemisch aus zinkhaltigen Phasen und Phasen eines oder mehrerer von Zink verschiedenen Metalls(e), z.B. Aluminium, und enthalten nur wenig oder kein Stabilisationsmetall. In Abständen von vorzugsweise

1 bis 500 μm haben sich lokal begrenzte Bereiche mit einer Breite von vorzugsweise einigen μm , gekennzeichnet durch ein mehrphasiges Gefüge, ausgebildet, die sich von der Überzugsoberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl erstrecken. In diesen mehrphasigen Bereichen liegen die erwähnten lokal konzentrierten stabilisationsmetallhaltigen Depots mit einer vorzugsweisen Größe von 0,1 bis 5 μm , d.h. deutlich kleiner als die Überzugsdicke, vor. Die vertikalen (d.h. senkrecht zur Überzugsoberfläche) Abstände der stabilisationsmetallhaltigen Depots in diesen mehrphasigen Bereichen sind sehr gering und liegen typischerweise in der gleichen Größenordnung wie die Größe der Depots selbst oder darunter. Hierdurch ist entgegen dem bisherigen Stand der Technik sichergestellt, dass in jeder Zone des so erzeugten Zinklegierungsüberzuges von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl und damit zu jedem Stadium der durch Korrosion bedingten Abtragung des Überzuges ausreichend stabilisationsmetallhaltige Depots zur Verfügung stehen. Auf der anderen Seite bleiben die Bereiche mit möglicherweise spröden intermetallischen stabilisationsmetallhaltigen Phasen entgegen dem bisherigen Stand der Technik lokal stark begrenzt, und diese Phasen sind sehr fein verteilt. Der weitaus größte Teil des Überzuges besteht nach wie vor aus der duktilen Reinzinkphase bzw. den ursprünglichen Zinklegierungsphasen oder Phasengemischen. Hierdurch ist ein günstiges Umformverhalten der Zinklegierungsüberzüge sichergestellt.

Das Ausgangsmaterial für das Verfahren zur Herstellung der korrosionsgeschützten Stahlbleche mit den stabilisationsmetallhaltigen Zinklegierungsüberzügen und der beschriebenen vorteilhaft ausgebildeten Mikrostruktur ist Stahlblech, auf dem bereits ein Zink- oder ein Zinklegierungsüberzug aufgebracht worden ist. Dabei ist es unwesentlich, ob die Abscheidung dieser Zink- oder Zinklegierungsüberzüge elektrolytisch, im Schmelztauchverfahren oder mittels eines anderen Verfahrens, z.B. Bedampfung, erfolgte. Die Dicke der Überzüge liegt vorzugsweise in dem üblichen Bereich des Lieferumfangs verzinkter oder legierverzinkter Stahlbleche (2,5 bis 25 μm). Das verzinkte oder legierverzinkte Stahlblech wird in Bandform von sogenannten Coils abgewickelt oder direkt aus einer vorangegangenen Bearbeitungsstation zugeführt. Die nachfolgenden Behandlungs- bzw. Prozessschritte werden anhand von Fig. 2 erläutert. Nachdem das Stahlband gegebenenfalls einer nasschemischen Entfettung

unterworfen wurde, durchläuft es mehrere Druckstufen und tritt in eine Vakuumkammer ein. Dort wird im Anschluss an eine übliche Plasmavorbehandlung eine Deckschicht des oder der Stabilisationsmetalls(e) oder eine Deckschicht einer Legierung, die das oder die Stabilisationsmetall(e) enthält, z.B. aluminiumhaltige Legierungen, aufgedampft. Die Dicke dieser Deckschicht ist vorzugsweise deutlich geringer als die des ursprünglichen Zink- bzw. Zinklegierungsüberzugs. Besonders geeignet für das Aufbringen der Deckschicht sind aktivierte Bedampfungsprozesse. Dabei kann sowohl eine reine Vakuumbogenverdampfung als auch eine Kombination von Vakuumbogen- und Elektronenstrahlverdampfung eingesetzt werden. Durch aktivierte Bedampfungsprozesse können nicht nur, wie allgemein bekannt, wesentlich dichtere Schichten erzeugt werden, sondern auch Legierungsbildungen der Deckschichten mit dem darunter liegenden Überzug deutlich beschleunigt werden. Nach dem Durchlaufen der Vakuumbeschichtungsstation tritt das Stahlband in eine mit Schutzgas gefüllte Station ein, deren Arbeitsdruck in der Regel geringfügig über Atmosphärendruck liegt, um Verunreinigungen des Schutzgases aus der umgebenden Luft zu verhindern. Diese sauerstoffarme Atmosphäre kann aus den Inertgasen Helium oder Argon oder wahlweise auch aus Stickstoff oder Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff bestehen. In dieser Station wird das Stahlband durch eine geeignete Heizung mit einer sehr hohen Rate und mit einer Heizleistungsdichte von mehr als 250 kW/m^2 auf eine Temperatur T_1 , die oberhalb der Schmelztemperatur der sich bildenden stabilisationsmetallhaltigen Mischphase, aber unterhalb der Schmelztemperatur der reinen Zinkphase ($419,6^\circ\text{C}$), bzw. des Zinklegierungsüberzuges im Ausgangszustand (d.h. vor der Bedampfung mit dem Stabilisationsmetall) liegt, aufgeheizt. Besonders geeignet hierzu sind angepasste Induktionsheizungen mit einer Frequenz zwischen 10 und 50 kHz, mit denen eine extrem schnelle Aufheizung möglich ist. Entsprechende Induktionsheizungen sind Stand der Technik und stellen ein wirksames und kostengünstiges Heizverfahren dar. Bei einer Bandgeschwindigkeit von typischerweise 200 m/min und einer Induktorlänge von einigen zehn Zentimetern durchläuft das Band die Heizung also in 0,1 Sekunden. Bei dieser Einwirkzeit wird das gesamte Band instantan gleichmäßig durchgewärmt. Es wird sodann in einer sich anschließenden Haltestrecke in der gleichen Schutzgasatmosphäre wie zuvor die Aufheizung bei der

Schmelztemperatur der stabilisationsmetallhaltigen Mischphase oder nahe darüber kurzzeitig (max. 30 s) gehalten. Unmittelbar nach Austritt des Bandes aus der Heiz- und Haltestrecke erfolgt die Abkühlung des Bandes durch Beblasen mit Schutzgas, dessen Zusammensetzung vorzugsweise der der Atmosphäre der Aufheiz- und Haltestrecke entspricht. Entscheidend dabei ist aber vielmehr, dass die Abkühlung des Überzuges, bis dessen vollständige Erstarrung eingetreten ist, mit einer ausreichend hohen Abkühlrate mit einer Kühlleistungsdichte von mehr als 150 kW/m^2 erfolgt. Nach dem Abkühlen des legierverzinkten Stahlbandes auf eine Temperatur von unter 280°C kann es über eine Umlenkrolle geführt werden, ohne dass es zu Verklebungen von Band und Umlenkrolle kommt. Anschließend kann das Band in einer weiteren Sektion, deren Gas bereits einen relativ hohen Sauerstoffanteil besitzt, weiter abgekühlt werden.

Weiterhin ist eine Prozessmodifikation dergestalt möglich, dass durch gezielte Zugabe von Sauerstoff in die Wärmebehandlungssektion und/oder in die Kühlstrecke unmittelbar nach der Haltestrecke eine definierte oberflächliche Oxidation des Legierungsüberzuges stimuliert wird, was sowohl zu einer weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes führt, als auch sich positiv auf die Lackierbarkeit des legierverzinkten Stahlbleches auswirkt. Die beschriebene Vorrichtung zur Bedampfung des zuvor mit einem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehenen Stahlbandes und anschließender Wärmebehandlung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre zeichnet sich durch eine sehr kompakte Bauform aus. Sie kann daher nicht nur als eigenständige kontinuierliche Bandbehandlungslinie realisiert, sondern auch vorteilhaft in bestehende Stahlbandveredelungslinien, z.B. zur kontinuierlichen Feuer- oder elektrolytischen Verzinkung integriert werden. Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, dass der im Ausgangszustand vorliegende Überzug, der mengenmäßig den größten Anteil des gesamten Überzuges ausmacht, mit dem bewährten leistungsfähigen kontinuierlichen Verfahren des Schmelztauchens oder der elektrolytischen Abscheidung aufgebracht wird. Die mit der PVD-Technik aufgedampften Deckschichten sind sehr dünn, so dass das diesen Verfahren anhaftende Problem des z.T. nur relativ geringen Wirkungsgrades kaum ins Gewicht fällt. Das Aufbringen der Deckschicht auf die nachfolgende Wärmebehandlung des Stahlbandes stellt keine

nennenswerte zusätzliche Umweltbelastung dar, da keine Abgase oder umweltbelastende Abwässer anfallen.

In Fig. 3 sind die Vorgänge der durch die zuvor beschriebene Kurzzeitwärmebehandlung hervorgerufenen Legierungsbildung in dem zuvor mit dem Stabilisationsmetall bedampften Zink- und Zinklegierungsüberzug schematisch dargestellt. Nach der Bedampfung mit dem Stabilisationsmetall oder der stabilisationsmetallhaltigen Legierung (1) erfolgt im ersten Stadium (2) die Bildung einer oberflächennahen stabilisationsmetallhaltigen Schicht. Diese weist eine niedrigere Schmelztemperatur als die reine Zinkphase bzw. der ursprünglichen zinkhaltigen Legierung auf, und es entsteht, hervorgerufen durch die Wärmebehandlung, eine oberflächennahe flüssige Phase. Dieser Schmelzvorgang setzt sich im Zink- oder Zinklegierungsüberzug lokal begrenzt fort. Da die Diffusionsprozesse und Grenzflächenreaktionen in der flüssigen Phase viel schneller als in der festen Phase ablaufen, wird die weitere Legierungsbildung und damit die Verteilung des Stabilisationsmetalls erheblich beschleunigt; sie erfolgt bevorzugt z.B. an günstig orientierten Korngrenzen des ursprünglichen Überzuges und setzt sich bis zur Grenzfläche Überzug/Stahl fort (3, 4). Somit bilden sich die beschriebenen lokal begrenzten mehrphasigen Bereiche, die nach der Abkühlung und Erstarrung die stabilisationsmetallhaltigen Depots enthalten, durch lokales Aufschmelzen des Überzuges und der damit verbundenen sehr schnellen Diffusion des Stabilisationsmetalls. Dabei kann an der Überzugsoberfläche während der gesamten durch die Wärmebehandlung hervorgerufenen Legierungsbildung ein dünner Schmelzfilm bestehen bleiben. Hierdurch ist ein schneller Materialtransport entlang der Oberfläche begünstigt und außerdem eine stets glatte Überzugsoberfläche und damit eine hohe Oberflächenqualität gewährleistet. In Abhängigkeit von der Dicke der anfangs aufgedampften stabilisationsmetallhaltigen Schicht kann der beschriebene Legierungsbildungsprozess bis zur vollständigen Auflösung der primären Zink- bzw. Zinklegierungsphasenkörner fortschreiten (5, 6, 7). Während der Abkühlphase scheiden sich dann aus der übersättigten stabilisationsmetallhaltigen Legierungsphase feste intermetallische stabilisationsmetallhaltige Phasen aus, die die bereits beschriebenen Stabilisationsmetall-Depots darstellen. Die Dispersität dieser Depots

hängt stark von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Bei ausreichend hoher Abkühlgeschwindigkeit bildet sich vorteilhafterweise eine feindisperse Struktur, d.h. die Größe der Depots ist deutlich kleiner als die gesamte Überzugsdicke, wie in (8) schematisch dargestellt, aus. Wesentliche Prozessparameter bei der Bildung der Mikrostruktur der Überzüge sind demnach: Dicke und chemische Zusammensetzung der aufgedampften stabilisationsmetallhaltigen Schicht, Aufheiztemperatur und Aufheizgeschwindigkeit, Haltezeit, Abkühlgeschwindigkeit sowie die eingesetzten Prozessgase. Durch eine geeignete Auswahl und Abstimmung dieser Prozessparameter lässt sich so eine vorteilhafte Mikrostruktur der Überzüge gezielt einstellen.

Mit dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen korrosionsgeschützten Stahlblech und dem Verfahren zu seiner Herstellung werden alle Nachteile des Standes der Technik beseitigt. Insbesondere weisen die neuartigen Zinklegierungsüberzüge im Vergleich zu Reinzinküberzügen deutlich verbesserte Korrosionsschutzeigenschaften auf, und es ist dank der günstigen Verteilung des Stabilisationsmetalls, gekennzeichnet durch lokal konzentrierte Depots, sichergestellt, dass dessen Wirkung über die gesamte Lebensdauer des Überzuges gewährleistet ist.

Andererseits wird bei der erfindungsgemäßen Lösung der Nachteil des hohen Abriebes bei Umformung, wie er bei den herkömmlichen Zinklegierungsüberzügen in der Regel auftritt, durch den nur geringen Anteil spröder intermetallischer Phasen und deren günstiger Verteilung vermieden.

Das vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren stellt ein kostengünstiges Herstellungsverfahren von korrosionsgeschütztem Stahlblech dar, welches im Durchlaufverfahren durchgeführt werden und vorzugsweise in vorhandene Durchlaufanlagen, z.B. zur Schmelztauch- oder elektrolytischen Verzinkung, integriert werden kann. Mit diesen neuartigen Zinklegierungsüberzügen ergibt sich ein erhebliches Potential, den ständig steigenden Anforderungen an den Korrosionsschutz von Stahlblechprodukten bei gleichzeitig verbesserter Verarbeitbarkeit, insbesondere Umformbarkeit, Rechnung zu tragen.

Ausführungsbeispiel

Im Folgenden soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In Fig. 4 ist ein metallographisches Schliffbild eines mit dem Stabilisationsmetall Magnesium legierten Zinklegierungsüberzuges mit einer erfindungsgemäß vorteilhaft ausgebildeten Mikrostruktur dargestellt. Hergestellt wurde dieser Überzug durch Bedampfen von feuerverzinktem Feinblech (Überzugsdicke ca 10µm) mit einer ca. 330 nm dicken Magnesiumschicht und anschließender kurzzeitiger Wärmebehandlung bei ca. 396°C in einer Atmosphäre aus einem Gemisch von ca. 95 % Stickstoff und 5 % Wasserstoff. Die hellen Bereiche bestehen aus Reinzink und enthalten praktisch kein Magnesium. In Abständen von ca. 5 bis 100 µm haben sich Bereiche mit einem feindispersen eutektischen Gefüge ausgebildet, die sich von der Überzugsoberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl erstrecken. Dieses Eutektikum besteht aus Reinzink sowie der intermetallischen Phase $MgZn_2$, im Schliffbild als dunklere Partikel erkennbar. Die gebildeten $MgZn_2$ -Partikel stellen die erwähnten erforderlichen lokal konzentrierten Depots des Stabilisationsmetalls Magnesium dar. Offensichtlich haben sich die eutektischen Bereiche durch lokales Aufschmelzen des Überzuges in der Nähe günstig orientierter Zinkkorngrenzen gebildet. Durch dieses lokale Aufschmelzen und der damit verbundenen sehr schnellen Diffusion des Magnesiums ist entgegen dem bisherigen Stand der Technik sichergestellt, dass in jeder Zone des Zinklegierungsüberzuges von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl ausreichend magnesiumhaltige Depots zur Verfügung stehen. Von diesen Depots werden dann in korrosiver Umgebung in jedem Stadium der Überzugskorrosion hochbewegliche Magnesiumionen abgegeben, die dann ihre stabilisierende Wirkung auf die Überzugskorrosionsprodukte ausüben können, wodurch wiederum die Überzugskorrosion verlangsamt wird. Auf der anderen Seite bleiben entgegen dem bisherigen Stand der Technik die Bereiche mit den spröden intermetallischen Zn-Mg-Phasen lokal stark begrenzt, und diese Phasen sind sehr fein verteilt. Der größte Teil des Überzuges besteht nach wie vor aus der duktilen Reinzinkphase. Hierdurch ist ein günstiges Umformverhalten des so erzeugten Zinklegierungsüberzuges sichergestellt.

Die Behandlung des Stahlbandes erfolgt in einer Durchlaufanlage. Stahlblech, welches im üblichen kontinuierlichen Feuerverzinkungsverfahren beidseitig mit einem Zinküberzug von jeweils 10 µm beschichtet wurde, wird als Coil angeliefert. In einer ersten Station wird dieses Coil abgewickelt. Dabei werden Ende und Anfang der Coils jeweils miteinander verschweißt. Ein Bandspeicher vor der Verbindungseinrichtung sorgt dafür, dass den weiteren Stationen kontinuierlich Band mit einer konstanten Geschwindigkeit von 120 m/min zugeführt wird. Nachdem das Band eine wässrige Vorreinigung durchlaufen hat und die Ölrreste und andere Verunreinigungen entfernt worden sind, tritt das Band durch mehrere Druckstufen in eine Vakuumkammer ein. In einer ersten Vakuumsektion wird das Band durch eine Plasmareinigung, wie sie aus der Hartstoffbeschichtung bekannt ist, von letzten Verunreinigungen und oberflächlichen Oxidschichten befreit. Der Arbeitsdruck beträgt in dieser Sektion 1 Pa, das Arbeitsgas ist Argon. In der darauf folgenden Sektion wird eine 330 nm dicke Magnesiumschicht aufgedampft. Dabei wird ein Kombinationsprozess aus Elektronenstrahl- und Vakuumbogenverdampfung benutzt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem elektronenstrahlgeheizten Tiegel mit hoher Folgefrequenz (einige zehn Hz) stromstarke Impulsbogenentladungen (der Pulsstrom kann bis zu 5000 A betragen) gezündet werden. Damit wird eine hohe Aktivierung des aufzudampfenden Materials erreicht, und es entsteht eine dichte und fest haftende Schicht. Der Arbeitsdruck beträgt in dieser Sektion 10^{-2} Pa. Anschließend verlässt das Stahlband durch eine weitere Druckstufe die Vakuumkammer und tritt in eine hermetisch abgeschlossene Sektion ein, in der Formiergas (95 % N₂, 5 % H₂) unter geringem Überdruck enthalten ist. In dieser Sektion durchläuft das Band einen Induktor und wird mit einer Heizleistungsdichte von mehr als 250 kW/m² auf eine Temperatur von 396° C aufgeheizt. Nach der Heizeinheit läuft es 1 s lang ungekühlt, danach beginnt eine 10 m lange Kühlsektion, in der das Band intensiv mit Schutzgas beblasen wird, welches in einem geschlossenen Kreislauf der Schutzgassektion entnommen, intensiv gekühlt und anschließend wieder auf das Band geblasen wird. Die Kühlleistungsdichte beträgt dabei mehr als 150 kW/m². Am Ende dieser Sektion ist es auf unter 280°C abgekühlt und wird über mehrere Rollen und eine Gasschleuse in eine zweite Kühlkammer geführt, in der es mit normaler Hallenluft weiter abgekühlt wird.

KORROSIONSGESCHÜTZTES STAHLBLECH UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Patentansprüche

1. Korrosionsgeschütztes Stahlblech aus kohlenstoffarmem Stahlblech mit einem durch Schmelztauchveredelung, elektrolytischer Abscheidung oder physikalischer Dampfphasenabscheidung hergestellten Zink- oder Zinklegierungsüberzug, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung enthalten sind.
2. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Erdalkalimetallen und / oder Aluminium oder deren Legierungen enthalten sind.
3. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen enthalten sind.
4. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in dem zinkhaltigen Überzug in bestimmten definierten Abständen lokal begrenzte Bereiche mit einer Breite von vorzugsweise einigen μm , die durch ein mehrphasiges Gefüge gekennzeichnet sind, ausgebildet sind und dass in diesen Bereichen die lokal konzentrierten Depots, wie sie in Anspruch 1 beschrieben sind, deutlich kleiner als die Überzugsdicke vorliegen.
5. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass sich die lokal begrenzten Bereiche in Abständen von 1 bis 500 μm in dem zinkhaltigen Überzug befinden.
6. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 4 oder 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass sich die lokal begrenzten Bereiche von der Überzugsoberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl erstrecken.

7. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lokal konzentrierten Depots, die sich in den lokal begrenzten Bereichen befinden, eine Größe von 0,1 bis 5 µm aufweisen.
8. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach mindestens einem der Ansprüche von 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die vertikalen (d.h. senkrecht zur Überzugsoberfläche) Abstände der Depots, die in den vorhergehenden Ansprüchen beschrieben sind, sehr gering sind.
9. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die vertikalen Abstände in der gleichen Größenordnung wie die Größe der Depots selbst oder sogar noch darunter liegen.
10. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlblechs nach einem der Ansprüche 1 bis 9, in dem auf das mit dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehene Stahlblech eine Schicht aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung in einem kontinuierlichen Prozess durch Vakuumbeschichtung aufgebracht wird und anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Depots, wie sie in mindestens einem der Ansprüche von 1 bis 9 beschrieben sind, gebildet werden, in dem eine oder mehrere mehrphasige Legierung(en) mit einer tieferen Schmelztemperatur als die des unbeeinflussten Zink- oder Zinklegierungsüberzugs gezielt lokal gebildet und anschließend abgekühlt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Aufbringung der Schicht aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle auf das mit dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehene Stahlblech dieses so behandelte Stahlblech anschließend ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre in einer Inertgasatmosphäre einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Vakuumbeschichtung aufgebrachte Deckschicht aus einem Metall der Erdalkaligruppe oder aus einer oder mehreren Legierungen dieser Metalle besteht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die sauerstoffarme Atmosphäre, in der das verzinkte oder legierverzinkte und anschließend bedampfte Stahlband aufgeheizt und gehalten wird, aus den Inertgasen Helium oder Argon oder wahlweise Stickstoff oder Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff besteht.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Atmosphäre der Aufheiz-, Halte- oder Kühlzone der Wärmebehandlungssektion gemäß Anspruch 17 gezielt Sauerstoff zugegeben wird, um eine oberflächliche Oxidation des metallischen Legierungsüberzuges zu erreichen.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 14. Dezember 2001 (14.12.01) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-14 durch neue Ansprüche 1-21 ersetzt (4 Seiten)]

1. Korrosionsgeschütztes Stahlblech aus kohlenstoffarmem Stahlblech mit einem durch Schmelztauchveredelung, elektrolytischer Abscheidung oder physikalischer Dampfphasenabscheidung hergestellten Zink- oder Zinklegierungsüberzug, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung enthalten sind.
2. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Erdalkalimetallen und / oder Aluminium oder deren Legierungen enthalten sind.
3. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in diesem Überzug lokal konzentriert Depots aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen enthalten sind.
4. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass in dem zinkhaltigen Überzug in bestimmten definierten Abständen lokal begrenzte Bereiche mit einer Breite von vorzugsweise einigen μm , die durch ein mehrphasiges Gefüge gekennzeichnet sind, ausgebildet sind und dass in diesen Bereichen die lokal konzentrierten Depots, wie sie in Anspruch 1 beschrieben sind, deutlich kleiner als die Überzugsdicke vorliegen.
5. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass sich die lokal begrenzten Bereiche in Abständen von 1 bis 500 μm in dem zinkhaltigen Überzug befinden.
6. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 4 oder 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass sich die lokal begrenzten Bereiche von der Überzugsoberfläche bis zur Grenzfläche zum Stahl erstrecken.

7. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die lokal konzentrierten Depots, die sich in den lokal begrenzten Bereichen befinden, eine Größe von 0,1 bis 5 μm aufweisen.
8. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach mindestens einem der Ansprüche von 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die vertikalen (d.h. senkrecht zur Überzugsoberfläche) Abstände der Depots, die in den vorhergehenden Ansprüchen beschrieben sind, sehr gering sind.
9. Korrosionsgeschütztes Stahlblech nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die vertikalen Abstände in der gleichen Größenordnung wie die Größe der Depots selbst oder sogar noch darunter liegen.
10. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlblechs nach einem der Ansprüche 1 bis 9, in dem auf das mit dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehene Stahlblech eine Schicht aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung in einem kontinuierlichen Prozess durch Vakuumbeschichtung aufgebracht wird und anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Depots, wie sie in mindestens einem der Ansprüche von 1 bis 9 beschrieben sind, gebildet werden, in dem eine oder mehrere mehrphasige Legierung(en) mit einer tieferen Schmelztemperatur als die des unbeeinflussten Zink- oder Zinklegierungsüberzugs gezielt lokal gebildet und anschließend abgekühlt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass nach der Aufbringung der Schicht aus Metallen oder Legierungen dieser Metalle auf das mit dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehene Stahlblech dieses so behandelte Stahlblech anschließend ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre in einer Inertgasatmosphäre einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die durch Vakuumbeschichtung aufgebrachte Deckschicht aus einem Metall der Erdalkaligruppe oder aus einer oder mehreren Legierungen dieser Metalle besteht.

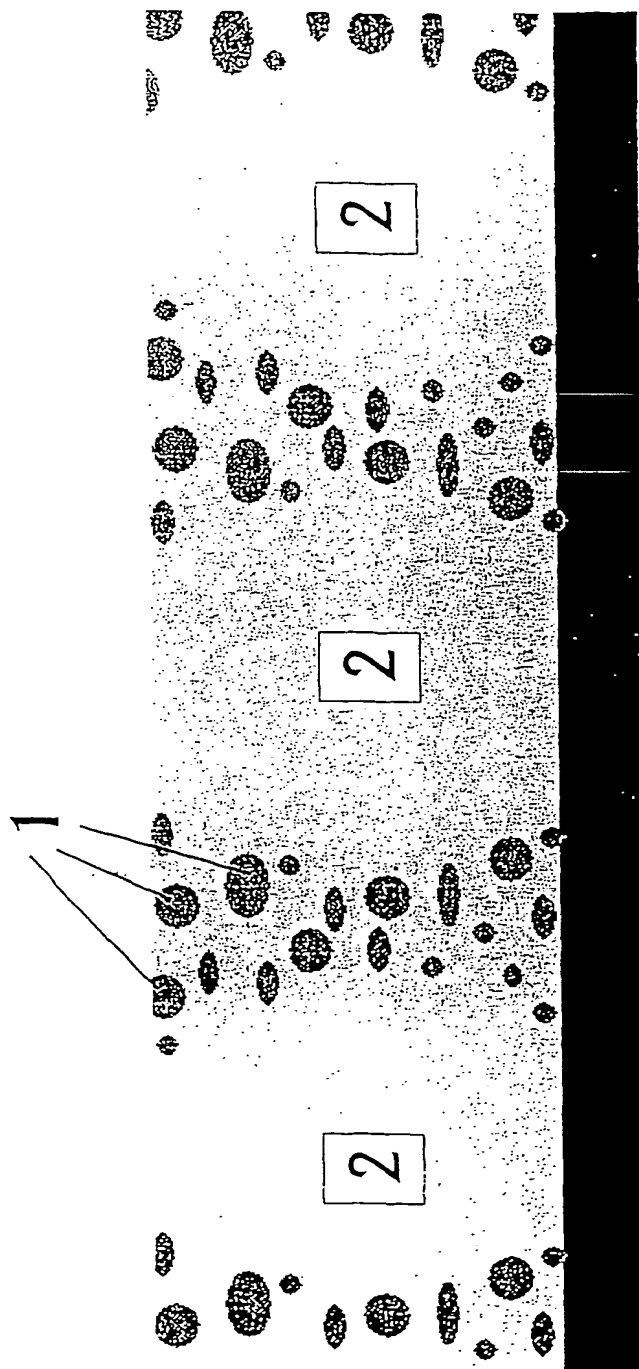
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Vakuumbeschichtung aufgebrachte Deckschicht aus Magnesium oder einer oder mehreren Magnesiumlegierungen besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Vakuumbeschichtung aufgebrachte Deckschicht aus einer mehrkomponentigen Legierung besteht, die mindestens ein Metall und ein oder mehrere hiervon verschiedene Metalle enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder mehrere hiervon verschiedene Metall Aluminium ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den auf das Stahlblech vor der Bedampfung aufgebrachten Zink- oder Zinklegierungen um Zink-Aluminium- oder Zink-Eisen-Legierungen handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Stahlband nach Austritt aus der Vakuumbeschichtungszone ohne Exposition der äußeren Atmosphäre in eine Wärmebehandlungssektion überführt wird, in der es in einer sauerstoffarmen Atmosphäre auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der in Anspruch 4 beschriebenen Mischphase, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des ursprünglichen Zink- oder Zinklegierungsüberzugs erwärmt, danach in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei im wesentlichen dieser Temperatur gehalten und dann ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre auf eine solche Temperatur wieder abgekühlt wird, dass der gesamte Überzug vollständig erstarrt ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der Metalle oder Legierungen dieser Metalle mit einer die Korrosionsgeschwindigkeit des Zink- oder Zinklegierungsüberzugs herabsetzenden Wirkung für die Dampfphasenabscheidung mittels kathodischen Vakuumbogens oder vakuumbogengestützter Zusatzaktivierung eines thermisch verdampften Metalles realisiert wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizung des verzinkten oder legierverzinkten und anschließend bedampften Stahlbandes mittels eines Induktionsofens erfolgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 19, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, dass die sauerstoffarme Atmosphäre, in der das verzinkte oder legiervverzinkte und anschließend bedampfte Stahlband aufgeheizt und gehalten wird, aus den Inertgasen Helium oder Argon oder wahlweise Stickstoff oder Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff besteht.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 20, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, dass der Atmosphäre der Aufheiz-, Halte- oder der Kühlzone der Wärmebehandlungssektion gemäß Anspruch 17 gezielt Sauerstoff zugegeben wird, um eine oberflächliche Oxidation des metallischen Legierungsüberzuges zu erreichen.

Erklärungen nach Art. 19(1) Regel 46.4 PCT

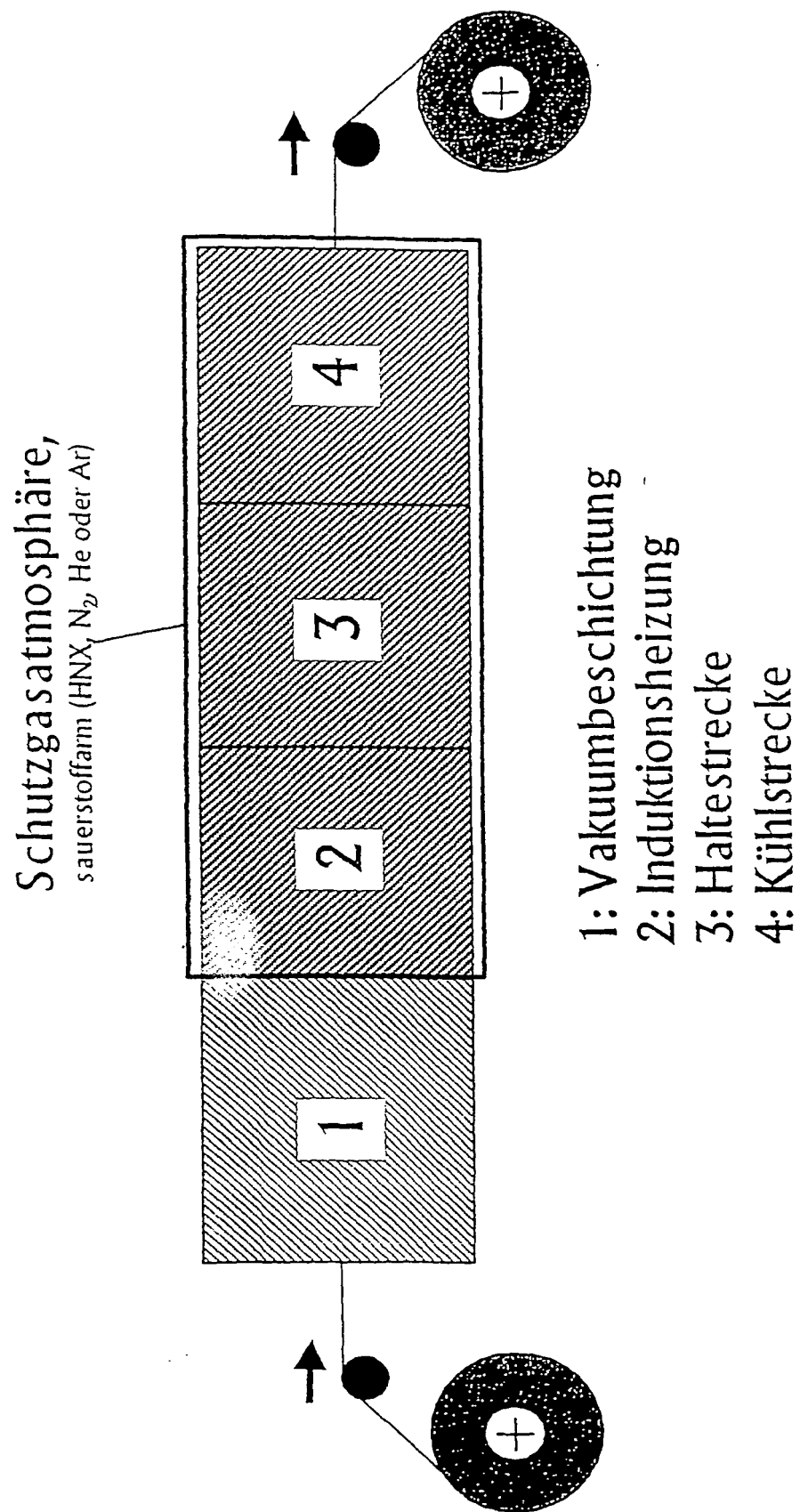
Die in den beiliegenden Patentansprüchen 1-21 neu enthaltenen Patentansprüche 13-19 stellen aus Sicht der Anmelder **keine Erweiterung** zu den ursprünglich eingereichten Unterlagen dar. Der Inhalt dieser neuen Patentansprüche 13-19, die lediglich Unteransprüche zum Patentanspruch 10 darstellen, sind in der ursprünglich eingereichten Patentbeschreibung Seiten 8ff. zu entnehmen. Aufgrund eines Datenübertragungsfehlers wurden diese Patentansprüche (entsprechen einer ganzen Seite Patentansprüche) versehentlich nicht mit angemeldet. Als weiteren Beleg dafür, dass es sich hier um ein offensichtliches Versehen handelt, wird an dieser Stelle auf das Prioritätsdokument verwiesen. Die in den hiermit eingereichten Patentansprüchen 1-21 neu enthaltenen Patentansprüche 13-19 entsprechen **identisch den Patentansprüchen 12-18 des Prioritätsdokumentes**.

Figur 1



- 1: stabilisationmetallhaltige Depots
- 2: Zink- oder Zinklegierungsphase

Figur 2

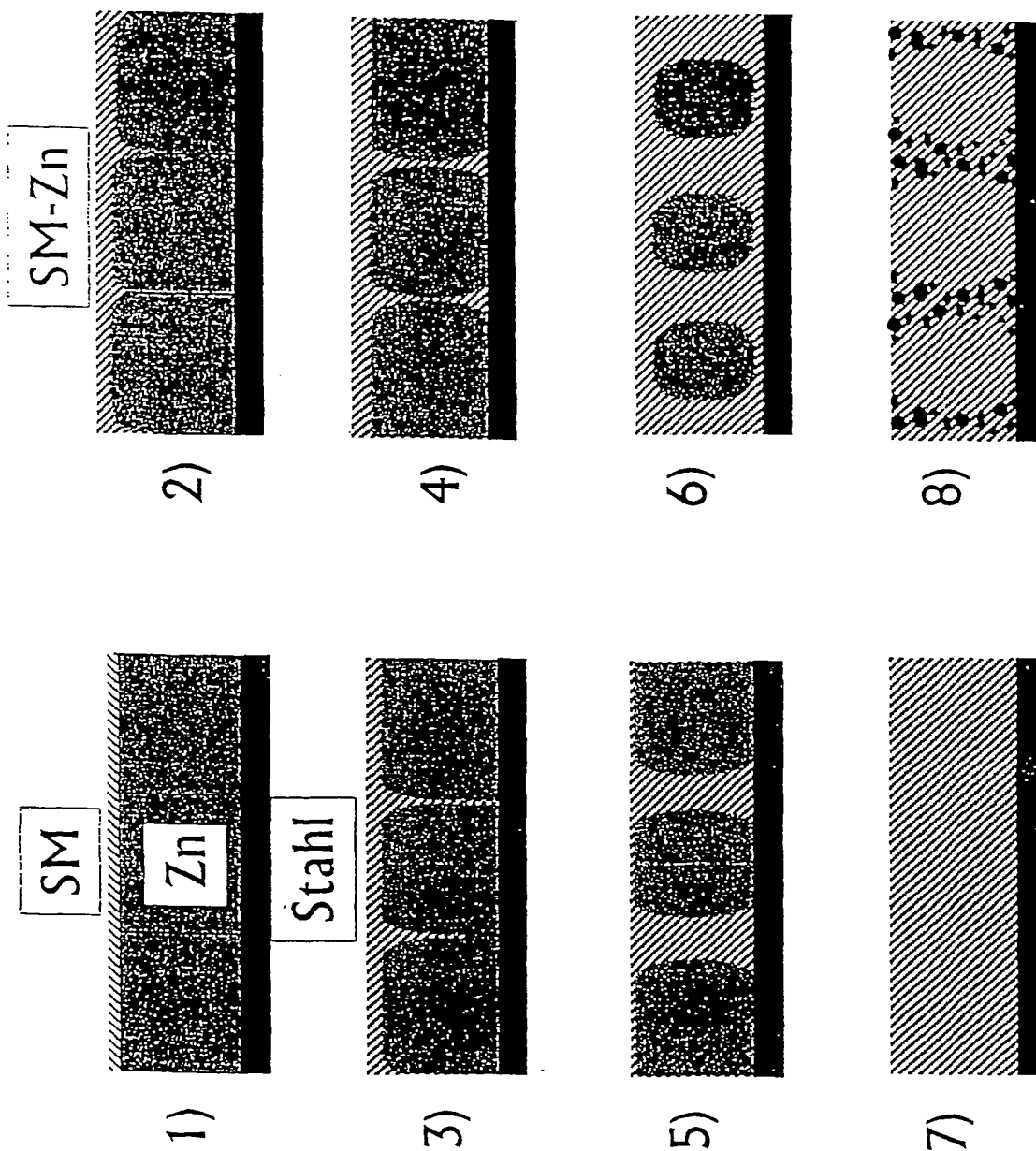


Figur 3

SM = Stabilisationsmetall

SM-Zn = Stabilisationsmetall-
haltige Mischphase

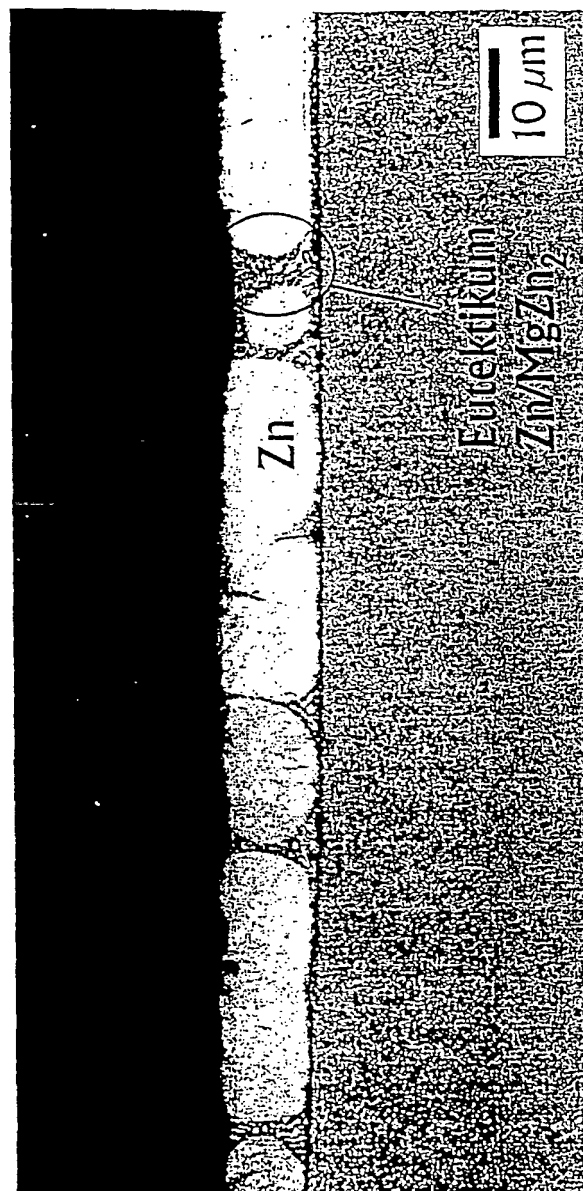
Zn = Zink- oder Zinklegierungs-
überzug



Figur 4

Probe W028

Substrat: feuerverzinktes Feinblech; d_{Mg} : 330 nm; T_1 : 396°C; Atmosphäre:
5% H_2 /95% N_2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/DE 01/02886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C2/26 C23C14/56 C23C14/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 905 270 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 31 March 1999 (1999-03-31) cited in the application paragraphs '0020!-'0035!; figures 1-4 ----	1,2,8,9
A	US 5 002 837 A (SHIMOGORI KAZUTOSHI ET AL) 26 March 1991 (1991-03-26) cited in the application column 22, line 25 -column 24, line 6; figures 21-23 ----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) & JP 07 268605 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 October 1995 (1995-10-17) cited in the application abstract -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2001

Date of mailing of the international search report

10/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/DE 01/02886

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0905270	A	31-03-1999	JP 3201469 B2	20-08-2001
			JP 11140615 A	25-05-1999
			AU 736197 B2	26-07-2001
			AU 5411698 A	03-07-1998
			EP 0905270 A2	31-03-1999
			US 6235410 B1	22-05-2001
			CN 1211286 A	17-03-1999
			WO 9826103 A1	18-06-1998
			JP 3179401 B2	25-06-2001
			JP 10226865 A	25-08-1998
			JP 3149129 B2	26-03-2001
			JP 10306357 A	17-11-1998
			JP 3148173 B2	19-03-2001
			JP 11050224 A	23-02-1999
US 5002837	A	26-03-1991	JP 2019474 A	23-01-1990
			JP 2097663 A	10-04-1990
			US 5135817 A	04-08-1992
JP 07268605	A	17-10-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In : ionales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02886

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C2/26 C23C14/56 C23C14/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 905 270 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 31. März 1999 (1999-03-31) in der Anmeldung erwähnt -Absätze '0020!-'0035!; Abbildungen 1-4 ---	1,2,8,9
A	US 5 002 837 A (SHIMOGORI KAZUTOSHI ET AL) 26. März 1991 (1991-03-26) in der Anmeldung erwähnt Spalte 22, Zeile 25 -Spalte 24, Zeile 6; Abbildungen 21-23 ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) & JP 07 268605 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17. Oktober 1995 (1995-10-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ekhuft, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Angaben, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02886

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0905270	A	31-03-1999	JP 3201469 B2 20-08-2001
			JP 11140615 A 25-05-1999
			AU 736197 B2 26-07-2001
			AU 5411698 A 03-07-1998
			EP 0905270 A2 31-03-1999
			US 6235410 B1 22-05-2001
			CN 1211286 A 17-03-1999
			WO 9826103 A1 18-06-1998
			JP 3179401 B2 25-06-2001
			JP 10226865 A 25-08-1998
			JP 3149129 B2 26-03-2001
			JP 10306357 A 17-11-1998
			JP 3148173 B2 19-03-2001
			JP 11050224 A 23-02-1999
US 5002837	A	26-03-1991	JP 2019474 A 23-01-1990
			JP 2097663 A 10-04-1990
			US 5135817 A 04-08-1992
JP 07268605	A	17-10-1995	KEINE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)